

Claims:

[claim1] A method for preparing tetraalkyl titanate catalyst which is used for polymerizing polyalkylene terephthalate, by reacting terephthalic acid or a derivative thereof with an alkylene glycol, wherein the said tetraalkyl titanate catalyst is prepared as a solution dissolved in a alkylene glycol which is identical with and/or distinct from the said alkylene glycol, characterized in that content of water in the said solution is 0.05-1.0 % by weight.

[claim2] A method for preparing catalyst polymerizing polyalkylene terephthalate according to claim1, wherein the alkylene glycol used for preparing catalyst solution is identical with the alkylene glycol reacting with terephthalic acid or a derivative thereof.

[claim3] A method for preparing catalyst polymerizing polyalkylene terephthalate according to claim1 or 2, wherein the alkylene glycol is 1,4-butanediol.

Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled compound of high quality in a short time, by using a tetraalkyl titanate catalyst as a solution containing a specific amount of water in an alkylene glycol in reacting terephthalic acid (or a derivative thereof) with the alkylene glycol.

CONSTITUTION: Terephthalic acid (or a derivative thereof) is reacted with an alkylene glycol. In the process, a tetraalkyl titanate catalyst is prepared as a solution in the alkylene glycol, preferably the alkylene glycol to be reacted with the terephthalic acid, suitably 1,4-butanediol, containing 0.05Wt.0wt% water and fed to a reaction zone to prepare the aimed polyalkylene terephthalate.

EFFECT: The clouding of the prepared solution of the catalyst and clogging of a charging pipeline system can be prevented, and the charging accuracy is high.

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-72653

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 G 63/85識別記号  
NMW庁内整理番号  
7211-4J

⑭公告 平成3年(1991)11月19日

発明の数 1 (全3頁)

⑮発明の名称 ポリアルキレンテレフタレート製造用触媒の調製方法

⑯特 願 昭57-90246

⑰公 開 昭58-206625

⑱出 願 昭57(1982)5月27日

⑲昭58(1983)12月1日

⑳発 明 者 杉 田 哲 也 三重県四日市市曙二丁目1番  
㉑発 明 者 池 山 孝 一 三重県鈴鹿市岸岡町字山中1700-106  
㉒発 明 者 神 戸 紀 郎 三重県四日市市河原田町4002  
㉓出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
㉔代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名  
審 査 官 石 井 あ き 子  
㉕参 考 文 献 特開 昭50-16796 (JP, A)

1

2

## ㉖特許請求の範囲

1 テレフタル酸またはその誘導体とアルキレングリコールとの反応によるポリアルキレンテレフタレートの製造に用いられるテトラアルキルチタネート触媒を上記アルキレングリコールと同一及び/又は異なるアルキレングリコールの溶液として調製する方法において、該溶液に、溶液全体に対し0.05~1.0重量%の水を含有させることを特徴とする、ポリアルキレンテレフタレート製造用触媒の調製方法。

2 上記触媒調製に使用するアルキレングリコールがテレフタル酸またはその誘導体と反応させるアルキレングリコールと同一であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリアルキレンテレフタレート製造用触媒の調製方法。

3 アルキレングリコールが、1, 4-ブタンジオールであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリアルキレンテレフタレート製造用触媒の調製方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、テレフタル酸、またはその誘導体とアルキレングリコールとからポリアルキレンテレフタレートを製造用触媒を調製する方法に関するものである。

更に詳しくは、本発明は、ポリアルキレンテ

フタレートを製造するに際し、テトラアルキルチタネート触媒を0.05~1.0重量%の水を含有するアルキレングリコール溶液として調製し、反応帯域に供給する製造方法である。

5 ポリアルキレンテレフタレートの製造触媒として、特公昭36-6795公報等に記載のテトラアルキルチタネートは優れた触媒として知られているが、一般に、本触媒をアルキレングリコールに溶解させ溶液として、テレフタル酸またはその誘導体とグリコールとのエステル化、重縮合に使用される。しかし、該テトラアルキルチタネートのアルキレングリコール溶液を使用する方法では、70℃以下で貯蔵すると白濁化し、仕込時のラインの閉塞、仕込精度の悪化等の難点があり、又、反応を著しく遅延させたり、あるいはある段階以上に全く反応を進行させない等の点で問題があることが判明した。

15 本発明者等は、かかる従来方法の欠陥を克服すべく鋭意検討を重ねた結果、テトラアルキルチタネート触媒を0.05~1.0重量%の水を含有するアルキレングリコール溶液として調製し、反応帯域に供給させることが特に有効であることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は、テレフタル酸またはその誘導体とアルキレングリコールとの反応に

よるポリアルキレンテレフタレート製造に用いられるテトラアルキルチタネート触媒を、上記アルキレングリコールと同一及び／又は異なるアルキレングリコールの溶液として調製する方法において、該溶液に、溶液全体に対し0.05～1.0重量

％の水を含有させることを特徴とする。ポリアルキレンテレフタレート製造用触媒の調製方法に関するものである。

以下、本発明を更に詳細に説明すると、テレフタル酸誘導体は、アルキレングリコールと反応してポリアルキレンテレフタレートを生成する化合物であり、通常テレフタル酸ジメチル等のテレフタル酸のジアルキルエステルである。本発明方法に適用し得るテトラアルキルチタネートとしては、例えばテトラメチルチタネート、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ（2-エチルヘキシル）チタネート等が挙げられる。また、アルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等が挙げられる。テトラアルキルチタネートを溶解させるグリコールは、テレフタル酸又はその誘導体と反応するグリコールと同一であることが望ましいが、2種以上のグリコールの混合物を使用することもできる。

触媒溶液の調製法は、使用するテトラアルキルチタネート及びアルキレングリコールの種類により異なり限定されるものではない。例えば、ポリテトラメチレンテレフタレートの製造における公知の触媒であるテトラブチルチタネート溶液の調製は、攪拌下、温度20.1℃以上で1，4-ブタンジオール100部に対し、テトラブチルチタネート0.1～5.0部を加えることによつて調製される。本発明方法による触媒溶液への水の添加は、任意の段階で可能であり、添加量は、0.05～1.0重量％で、特に好ましくは、0.15～0.5重量％である。水の添加量が0.05％以下では、効果が少なく、逆に1.0重量％以上では、効果が変わらず回収系の負荷が増し好ましくない。

尚、触媒溶液の調製温度は、白濁化に関しては、高いほど若干良好であるが、水の不存在下では、本質的な解決には至らない。

ポリアルキレンテレフタレートの製造条件、す

なわち触媒の使用量、重合温度、減圧度等については、当業者に周知の条件が採用される。

以上、詳記した如く、ポリアルキレンテレフタレート製造のエステル化、重縮合に、本発明方法により調製されたテトラアルキルチタネート触媒を添加すると、触媒調製液の白濁化もなくなり、該触媒調製液の仕込みライン系の閉塞トラブルもなく、仕込精度についても良好な結果が得られ、反応時間は短縮され工業的に有利に高品質のポリアルキレンテレフタレートが製造され得る。

次に、実施例、比較例を挙げて、本発明方法を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り下記実施例、比較例によつて限定されるものではない。

尚、本実施例、比較例における固有粘度は、30℃で四塩化エタノールフェノール溶液を溶媒として測定した値より算出した。

#### 実施例 1

1，4-ブタンジオール96g、テトラブチルチタネート4g、水0.2gを攪拌下、昇温させて、完全に溶解させた後、攪拌を止め、25℃で放置した。放置2週間後も、白濁化は見られなかった。

#### 実施例 2

実施例1に於て、水の添加量を変えて、それ以外は実施例1と同じ条件で反応させた結果を表1に示す。水を添加しなかった場合の例を比較例1として挙げた。

表 1

No	溶液全体に対する 水の添加量(wt%)	結果
1	0.1	約3日後白濁
2	0.15	2週間後白濁
3	0.2	〃
4	0.3	〃
5	1.0	〃
比較例 1	0	4時間後白濁

#### 実施例 3

テレフタル酸ジメチル132g、1，4-ブタンジオール74g、実施例1で調整された白濁していない触媒溶液2.6gを精製塔の付いた反応缶に仕込み、210℃で生成するメタノールを留出しながら反応を行なうと、2.5時間でメタノール留出量

5

は理論メタノール留出量の90%に達した。この反応生成物を245°C、1 mmHgの圧力下で縮重合を行なうと、3時間後に、固有粘度0.95のポリマーが得られた。

#### 比較例 2

実施例3に於て、実施例1で調整された触媒に代り、表-1に示す比較例1の白濁した触媒溶液を用いて、それ以外は実施例3と同じ条件で反応させた。その結果、エステル交換反応所要時間は、3.5時間（理論留出メタノールの90%のメタノールが留出した所で止めた。）であつた。重合反応3時間後のポリマーの固有粘度は、0.80であつた。

#### 実施例 4

テレフタル酸113g、1, 4-ブタンジオール

6

110g、実施例1で調整された白濁していない触媒溶液2.6gを精製塔の付いた反応缶に仕込み210°Cで、生成する水を留出しながら反応を行なうと、2.5時間で水留出量は、理論水留出量の90%に達した。この反応生成物を245°C 1 mmHgの圧力下で縮重合を行なうと、3時間後に固有粘度0.92のポリマーが得られた。

#### 比較例 3

実施例4に於て、実施例1で調整された触媒に代り表-1に示す比較例1の白濁した触媒溶液を用いて、それ以外は実施例4と同じ条件で反応させた。その結果、エステル交換反応所要時間は2.8時間（理論水留出量の90%の水が留出した所で止めた。）であつた。重合反応3時間後のポリマーの固有粘度は0.82であつた。